

**Ion-selective plasticiser-free mixture for coating e.g. ISFET**

**Publication number:** DE19544690

**Publication date:** 1997-06-12

**Inventor:** HOEGG GABRIELE (DE); LUTZE OLIVER (DE)

**Applicant:** INST CHEMO BIOSENSORIK (DE)

**Classification:**

**- international:** C09D183/08; G01N27/333; G01N27/414; C09D183/08; G01N27/333; G01N27/403; (IPC1-7): C07C211/63; C07F5/02; C07F7/18; C08G77/08; C08G77/24; C08G77/44; C09D7/12; G01N27/414; C09D183/08

**- European:** C09D183/08; G01N27/333B; G01N27/414

**Application number:** DE19951044690 19951130

**Priority number(s):** DE19951044690 19951130

**Report a data error here**

**Abstract of DE19544690**

Ion-selective, plasticiser-free mixtures (I) for coating field-effect transistors (ISFET), other planar ion-selective chemo-sensors or impedio-metric sensors contain a fluoro group-modified polysiloxane as the main component (A) and at least one electro-active additional component (B). Also claimed is a process for coating an ISFET, in which mixture (I) is made by dissolving the components in an organic solvent and centrifuging off undissolved solid, the solution obtained is coated onto the sensitive zone of the transistor and the mixture hardened.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift

10 DE 195 44 690 C 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:

G 01 N 27/414

C 09 D 183/08  
// C 07 F 5/02, 7/18,  
C 07 C 211/63, C 08 G  
77/24, C 09 D 7/12,  
C 08 G 77/08, 77/44

21 Aktenzeichen: 195 44 690.9-52  
22 Anmeldetag: 30. 11. 95  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 12. 6. 97

DE 195 44 690 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Institut für Chemo- und Biosensorik Münster e.V.,  
48149 Münster, DE

72 Erfinder:

Högg, Gabriele, 48161 Münster, DE; Lutze, Oliver,  
48369 Saerbeck, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 53 85 846  
BERGFELD, P.: Development of an Ion-Sensitive  
Solid-State Device for Neurophysiological  
Measurements. In: IEEE Trans.Biomed.Eng.,  
Jan. 1970, S. 70-71;  
JANATA, J.: Twenty Years of Ion-selective Field-  
effect Transistors. In: Analyst, Vol. 119, Nov. 1994,  
S. 2275-2278;  
MOODY, G.J., OKE, R.B., THOMAS, J.D.R.: A  
Calcium-sensitive Electrode Based on a Liquid Ion

Exchan- ger in a Poly(vinyl chloride) Matrix. In:  
Analyst, Vol. 95, 1970, S. 910-918;  
SHUI'GA, A.A., AHLERS, B., CAMMANN, K.:  
Ion-selec-tive conductometric microsensors based  
on the phenomenon of specific salt extraction. In: J.  
of electroanalytical Chemistry, Vol. 395, 1995,  
S. 305-308;  
DUMSCHAT, C. u.a.: Photolithographically patter-  
nable nitrate-sensitive acrylate-based membrane. In:  
Analytica Chimica Acta, Vol. 243, 1991, S. 179-182;  
BATTILOTTI, M. u.a.: Ion-selective Membrane  
Chemically Bound to a Field-Effect-Transistor. In:  
Sensors and Actuators, Vol. 17, 1989, S. 209-215;  
REINHOUDT, D.N. u.a.: Development of a Durable  
K<sup>+</sup>-Selective Chemically Modified Field Effect  
Transistors with Functionalized Polysiloxane  
Membranes. In: Anal.Chem., Vol. 66, 1994,  
S. 3618-3623;  
KNOLL, M. u.a.: Potentiometric silicon micro- sensor  
for nitrate and ammonium. In: Sensors and  
Actuators B, Vol. 18-19, 1994, S. 51-55;

54 Membranmaterial für Ionenselektive Feldeffekttransistoren und andere planare Sensoren

57 Die Erfindung betrifft eine weichmacherfreie, ionenselekti-  
ve Mischung zur Beschichtung von Feldeffekttransistoren  
und anderen planaren Sensoren. Die Mischung enthält ein  
Fluorid-modifiziertes Siloxan und mindestens eine elektroak-  
tive Komponente. Die durch Beschichtung mit der erfin-  
dungsgemäßen Mischung hergestellten Sensoren erlauben  
die selektive Bestimmung sowohl von Anionen (z. B. Nitrat)  
als auch von Kationen (z. B. Lithium-, Kalium-, Natrium-,  
Calcium-, Magnesium-, Cadmium- und Bleiionen). Erfin-  
dungsgemäße Mischungen mit Zusatz von anionischen  
Additiven erwiesen sich als besonders vorteilhaft. Durch  
Verwendung einer Mischung enthaltend ein Fluorid-modifi-  
ziertes Siloxan ist die Haftung auf den Feldeffekttransistoren  
sowie auf planaren Sensoren, vorzugsweise Interdigital-  
strukturen, exzellent. Durch Verwendung einer Mischung  
bestehend aus einem Fluorid-modifizierten Siloxan als Ver-  
kapselungsmaterial sind die Sensoren besonders langlebig.

DE 195 44 690 C 1

Die Erfindung betrifft ionenselektive, weichmacherfreie Mischungen zur einfachen Beschichtung von Feldeffekttransistoren (FET) und anderen planaren Sensoren. Mit den erfindungsgemäß beschichteten FET lassen sich Konzentrationen von Anionen und Kationen sensitiv und selektiv bestimmen.

Ionenselektive Feldeffekttransistoren (ISFET) sind seit längerem bekannt (Bergfeld, P., IEEE Trans. Biomed. Eng., 1970, BME-1970). Durch die Beschichtung der Gateoberflächen dieser Transistoren können auch andere als pH-sensitive ISFET hergestellt werden. Eine Übersicht über die Entwicklung der ISFET seit ihrer Entdeckung im Jahre 1970 hat Janata (Analyst, 1994, Bd. 119, 2275) im Jahre 1994 verfaßt.

Seit der Einführung von ionenselektiven Feldeffekttransistoren durch Bergfeld sind mehrere Probleme dieser Sensoren bisher ungelöst (z. B. die Haftung der Membranen auf dem Gate, dem Halbleiterchip und der Verkapselung, Ausbluten der elektroaktiven Komponente und/oder des Weichmachers aus der ionenselektiven Beschichtung, Diffusion von Kohlendioxid in die Membran unter Veränderung des Potentials). Dabei stehen die Probleme mit der Membranhaftung und dem Ausbluten des Weichmachers derzeit im Vordergrund vieler Untersuchungen, da diese die Ursache für eine signifikante Herabsetzung der Lebensdauer der ISFET gegenüber konventionellen ionenselektiven Flüssigmembranelektroden sind. Anfängliche Versuche, PVC als Membranpolymer zu verwenden (Thomas et al., Analyst, 1970, 95, 910), waren aufgrund der geringen Lebensdauer der Sensoren erfolglos. Versuche, die PVC-Membran in einem Netz auf dem FET festzuhalten, um die Haltbarkeit zu erhöhen (Janata, J., und Blackburn, G., Journal of Electrochemical Society, 129, (1982), 2580—2584), brachten nur unwesentliche Verbesserungen. Andere Gruppen verknüpften ihre weichmacherhaltigen Membranen durch Haftvermittler mit der Gateoberfläche (Müller et al., Analytica Chimica Acta, 243, (1991), 179—182). Es folgten eine Reihe von geringfügigen Fortentwicklungen, aber alle Methoden können das Ausbluten des Weichmachers aus der Membran nicht verhindern, so daß die Sensoren früher oder später durch den Verlust an Weichmachern ausfallen.

ISFET mit Membranen ohne Weichmacher wurden unter anderem zunächst von Battilotti et al. (Sensors and Actuators, 17, (1989), 209—215) hergestellt. Aber auch hier waren die Ergebnisse bezüglich der Sensitivität und Selektivität des ISFET unzureichend.

Erste erfolversprechende Versuche, weichmacherfreie Mischungen zu benutzen, wurden von Reinhoudt et al. (Analytical Chemistry, 66, (1994), 3618 ff.) beschrieben. Reinhoudt verwendete Silikonmembranen, die durch Einfügen von Cyanopropylgruppen modifiziert wurden. Die Synthese der kommerziell nicht erhältlichen Silikon ist jedoch schwierig und aufwendig. Außerdem ist die Funktion und Sensitivität der Sensoren bei Verwendung des so modifizierten Materials nicht immer zufriedenstellend. Wir machten die Beobachtung, daß einige Membranen schlecht oder gar nicht aushärteten. Der Gruppe Reinhoudt et al. ist es somit noch nicht gelungen einfach darstellbare, langzeitstabile ionenselektive Mischungen für ISFET bereitzustellen. Auf einem anderen Gebiet der chemischen Sensorik, nämlich den direkt potentiometrischen dreidimensionalen "Containmentsensoren", welche auf dem Prinzip der "coated wire"-Elektroden (U.S. Patent Application 219 119) beruhen, haben Knoll et al. (Sensors and Actuators B, 18—19 (1994) 51—55) neben weichmacherhaltigen Acrylatmembranen unter anderem Fluorosilikonmembranen verwendet. Die Ergebnisse waren jedoch nicht zufriedenstellend. Die Messung für das Kation Ammonium mit weichmacherfreien Fluorosilikonmembranen ergab eine Steilheit von 46 mV/Konzentrationsdekade. Dieser Wert liegt mehr als 20% unterhalb der theoretischen Nernst Steilheit, einem Wert ab dem ein Sensor als unbrauchbar gilt (Cammann, K., Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1977). Auch für das Anion Nitrat wurden sehr unbefriedigende Ergebnisse erhalten. Die beschriebenen nitratselektiven Containments sind ohne Weichmacher wenig selektiv gegen Chlorid und Sulfat, wie man an den negativen dekadischen Logarithmen der Selektivitätskoeffizienten

$$(-\log K_{\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = 1,9; -\log K_{\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = 1,3)$$

erkennt. Die Ergebnisse waren nicht ermutigend, diese Membran auf einem anderen Gebiet der Sensorik anzuwenden und solche Membranen sind nicht mehr weiter beschrieben worden. Für das Kation Ammonium konnten zufriedenstellende Ergebnisse nur unter Verwendung von Weichmacher erzielt werden, was aber wieder zu dem Problem des Ausblutens und damit zu einer signifikanten Verschlechterung der Langzeitstabilität führt und zudem zu einer Kontamination des Analyten führen kann.

Generell ist es also bis heute nicht möglich, einfach darstellbare, auf Feldeffekttransistoren haftende, ionenselektive Membranen für die verschiedensten Ionen herzustellen, die den genannten Anforderungen genügen. Auch für andere planare Sensoren, vorzugsweise Interdigitalstrukturen (Lit.: Cammann, K. et al., Journal of electroanalytical Chemistry, Bd. 395, (1995), 305—308) sind weichmacherfreie Fluoropolysiloxanbeschichtungen mit geringem elektrischen Widerstand, die mindestens eine elektroaktive Komponente enthalten, bisher nicht verwendet worden. Lediglich Beschichtungen mit mindestens einer elektroaktiven Komponente, die kein, Fluoropolysiloxan enthalten, sind bekannt (Kuhn et al., US 5,385,846).

Ausgehend hiervon war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Mischung bereitzustellen, mit welcher sich ionenselektive Membranen herstellen lassen, die sich durch einfache Herstellung, sehr gute Haftung auf den planaren Oberflächen der Sensoren und sehr gute Haftung an der Verkapselung der Sensoren auszeichnet, was zu einer sehr guten Langzeitstabilität führt. Ein Verzicht auf Weichmacher verstärkt den Effekt der Lebensdauerverlängerung.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Mischung als Hauptbestandteil ein Fluorid-modifiziertes Polysiloxan, bevorzugt ein Polysiloxan enthaltend Alkylgruppen, die am  $\gamma$ -C-Atom oder an einem vom

Kettenanfang weiter entfernten C-Atom mindestens ein Fluoratom gebunden haben, besonders bevorzugt ein Polysiloxan enthaltend 3-Fluorpropyl-Gruppen oder 3,3-Difluorpropyl-Gruppen oder 3,3,3-Trifluorpropyl-Gruppen enthält.

Die erfindungsgemäßen Mischungen zur Beschichtung von Feldeffekttransistoren und anderen planaren Sensoren enthalten weiterhin mindestens eine elektroaktive Komponente. Diese elektroaktive Komponente kann ein Ionenaustauschersalz sein, bevorzugt ein Anionenaustauschersalz besonders bevorzugt Tetradodecylammoniumnitrat und/oder Tridodecylmethylammoniumnitrat und/oder ein Tetraalkylphosphoniumnitrat.

Desweiteren kann die elektroaktive Komponente auch eine Verbindung sein, wie sie für konventionelle Matrixmembranelektroden angewandt werden, wie zum Beispiel ein elektroaktiver Kronenether und ein elektroaktives Kalixaren, bevorzugt Diethyl-N,N'-[(4R,5R)-4,5-dimethyl-1,8-dioxo-3,6-dioxaoctamethylen]-bis-(12-methylamino-dodecanoat und/oder N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-3-oxapentanediamid und/oder N,N-Dicyclohexyl-N,N'-diisobutyl-cisyclohexan-1,2-dicarboxamid und/oder 5-Butyl-5-ethyl-N,N,N',N'-tetracyclohexyl-3,7-dioxazelaamid und/oder N,N,N',N'-Tris[3-(heptylmethylamino)-3-oxopropionyl]-8,8'-iminodioctylamin und/oder N,N''-Octamethylenebis(N'-heptyl-N'-methyl-methylmalonamid) und/oder N,N-Dicyclohexyl-N,N'-dioctadecyl-3-oxapentanediamid und/oder Valinomycin und/oder 2-Dodecyl-2-methylpropan-1,3-diyl-bis-[N-5 [5'-nitro(benzo-15-crown-5)-4-yl]carbammat] und/oder N,N'-Dibenzyl-N,N'-diphenyl-1,2-phenyldioxydiacetamid und/oder Bis[(12-crown-4)methyl]dodecylmethylmalonat und/oder [N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctandi-(thioamid)] und/oder [Methylenbis-(N,N-diisobutyl)dithiocarbamat].

Die mit diesen erfindungsgemäßen Mischungen beschichteten ionenselektiven Feldeffekttransistoren erwiesen sich als erstaunlich sensitiv gegenüber den einzelnen Meßionen und waren auch sehr selektiv. Die erzielte Sensitivität lag bei den mit diesen ISFET bestimmten Ionen (Schwermetallionen, Alkali- und Erdalkalimetallionen, Nitrationen) nie unter 50 mV/KD meist aber über 54 mV/KD für einwertige Ionen und nie unter 25 mV/KD meist aber über 27 mV/KD für zweiwertige Ionen, wenn ein Gehalt an der elektroaktiven Komponente von 4,2 Gew.% nicht überschritten wurde. Die Membranen zeigten zudem eine hervorragende Haftung auf den Gateoberflächen der FET. Lebensdauern der ISFET von über drei Monaten ohne signifikanten Verlust an Sensitivität wurden festgestellt.

Als weiterer Bestandteil der erfindungsgemäßen Mischung sind verschiedene anionische Additive, bevorzugt lipophile organische Salze, wie zum Beispiel Kalium-tetrakis-(4-chlorophenyl)-borat und/oder Kalium-tetrakis-[3,5-bis-trifluormethyl]phenyl]-borat und/oder Natrium-tetrakis-[3,5-bis-trifluormethyl]phenyl]-borat und/oder Natriumtetraphenylborat und/oder Tetradodecylammonium tetrakis(4-chlorophenyl)borat, vorteilhaft.

Weitere Zusätze wie Haftvermittler, Bindemittel, Farbstoffe, Pigmente oder Inhibitoren können bei Bedarf ebenfalls zugesetzt werden.

Besonders vorteilhaft ist die Nitratbestimmung mit ISFET, deren ionenselektive Schicht aus einer erfindungsgemäßen Schicht besteht, die als Hauptbestandteil 70—99 Gew. % des Fluoridmodifizierten Polysiloxans bevorzugt eines Polysiloxans enthaltend Alkylgruppen, die am  $\gamma$ -C-Atom oder an einem vom Kettenanfang weiter entfernten C-Atom mindestens ein Fluoratom gebunden haben, besonders bevorzugt ein Polysiloxan enthaltend 3-Fluorpropyl-Gruppen oder 3,3-Difluorpropyl-Gruppen oder 3,3,3-Trifluorpropyl-Gruppen, sowie 1—10 Gew. % eines Anionenaustauschersalzes, bevorzugt Tetradodecylammoniumnitrat, und 0,2—5 Gew. % eines anionischen Additivs, bevorzugt Kalium-tetrakis-(4-Chlorophenyl)-borat enthält. Die mit diesen erfindungsgemäßen Mischungen beschichteten nitratselektiven FET waren besonders selektiv gegenüber Chlorid- und Sulfationen. Negative dekadische Selektivitätskoeffizienten der Sensoren für das Störion Chlorid wiesen Werte von über 2,8 bzw. für das Störion Sulfat von über 3,7 auf. Die mit diesen Mischungen beschichteten Sensoren waren erstaunlicher Weise wesentlich selektiver als nitratselektive FET basierend auf Mischungen, die kein anionischen Additiv enthielten. Beispiel 1 zeigt eine besonders vorteilhafte Ausführung dieser Mischung.

Als besonders vorteilhaft für die Kaliumbestimmung sind ISFET, hergestellt mit einer erfindungsgemäßen Mischung, die vorzugsweise aus 70—99 Gew. % des Fluorid-modifizierten Polysiloxans, bevorzugt eines Polysiloxans enthaltend 3-Fluorpropyl-Gruppen oder 3,3-Difluorpropyl-Gruppen oder 3,3,3-Trifluorpropyl-Gruppen, sowie 1—5 Gew. % einer elektroaktiven Komponente, bevorzugt eine kaliumselektive elektroaktive Komponente, besonders bevorzugt Valinomycin und 0—70 Mol % (bezogen auf die elektroaktive Komponente) eines anionischen Additivs, bevorzugt Kalium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat besteht. Die mit diesen erfindungsgemäßen Mischungen hergestellten ISFET zeigten hervorragende Nernst Steilheiten zwischen 55 und 58 mV/Konzentrationsdekade und nach drei Monaten mit 56 mV/Konzentrationsdekade keine Verschlechterung.

Der erfindungsgemäßen Mischung kann als weiterer Nebenbestandteil zur Aushärtung ein Silanvernetzer und/oder ein Radikalstarter, bevorzugt Dicumylperoxid, und/oder Verbindungen mit vernetzenden Eigenschaften sowie dafür notwendige Katalysatoren, bevorzugt Zinn-octoat, zugesetzt werden.

Zur Herstellung einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung für lithiumselektive ISFET wird als Hauptbestandteil 70—99% eines Fluorid-modifizierten Polysiloxanes, vorzugsweise Polymethyl-3,3,3-Trifluorpropylsiloxan, als Nebenbestandteil 10—30% eines Radikalstarters und/oder eines Silanvernetzers, vorzugsweise der Selectophor® Silopren Vernetzer K11 und 1—5% einer elektroaktiven Komponente, vorzugsweise 5-Butyl-5-ethyl-N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-3,7-dioxazelaamid miteinander vermischt. Diese Mischung wurde auf einen Feldeffekttransistor aufgebracht. Nach 12 Stunden war die Mischung ausgehärtet. Mit diesem lithiumselektiven Feldeffekttransistor wurden Steilheiten von 52—55 mV/Konzentrationsdekade gemessen. Der negative dekadische Selektivitätskoeffizient gegenüber Natrium beträgt:

$$-\log K_{\text{Li}^+/\text{Na}^+} = 1,8.$$

5 Das Aufbringen der erfindungsgemäßen Mischungen (vorzugsweise mit Dow Corning® 730 und General Electric FRV 1107 als Hauptbestandteil) erfolgt bevorzugt so, daß die Mischung in einem organischen Lösungsmittel gelöst, ungelöste Feststoffe vorzugsweise durch Abzentrifugieren entfernt werden, die erhaltene Lösung auf die sensitiven Bereiche der Transistoren aufgebracht wird und die Mischung ausgehärtet wird, vorzugsweise durch Entfernen des Lösungsmittels.

10 Dem Entfernen von ungelösten Feststoffen kommt dabei eine große Bedeutung zu. Erstaunlicherweise wurde nämlich gefunden, daß ionenselektive Schichten auf ISFET von Mischungen, aus denen ungelöste Feststoffe nicht abgetrennt wurden, um 1 bis 10 mV/KD schlechtere Sensitivitäten zeigten.

Im Rahmen der Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen war außerdem feststellbar, daß ein Einfluß des Verkapselungsmaterials besteht. Wurden die erfindungsgemäßen Mischungen als Membranen von ISFET mit einer Verkapselung, deren Hauptbestandteil ebenfalls ein Fluorid-modifiziertes Polysiloxan bevorzugt ein Polysiloxan enthaltend Alkylgruppen, die am  $\gamma$ -C-Atom oder an einem vom Kettenanfang weiter entfernten C-Atom mindestens ein Fluoratom gebunden haben, besonders bevorzugt ein Polysiloxan enthaltend 3-Fluorpropyl-Gruppen oder 3,3-Difluorpropyl-Gruppen oder 3,3,3-Trifluorpropyl-Gruppen ist, verwendet, so wurden bei sonst unveränderten Bedingungen längere Lebensdauern der Sensoren bei verbesserter Selektivität beobachtet.

20 Zum Beschichten der ISFET können aber auch andere Methoden angewandt werden, wie zum Beispiel das automatisierte Dosieren oder Aushärten durch Bestrahlung unter Verzicht auf den Zusatz von Lösungsmittel.

Bei der Verwendung von Polymethyl-3,3,3-Trifluorpropylsiloxane mit endständigen Hydroxygruppen kann zur Aushärtung ein Silanvernetzer eingesetzt werden. Die Verwendung erfolgt hierbei ohne Lösen der Mischung in organischen Lösungsmitteln. Diese Methode kann einen Beitrag zur Vermeidung schädlicher Lösungsmitteldämpfe leisten.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können jedoch nicht nur auf ISFET aufgebracht werden. Ionenselektive Sensoren wurden ebenfalls erhalten, wenn die erfindungsgemäßen Mischungen auf andere planare Ableitungen aufgetragen wurden.

30 So wurden die erfindungsgemäßen Mischungen auf Interdigitalstrukturen aufgebracht und es wurde festgestellt, daß eine bessere Haftung der ionenselektiven Membran auf den Sensoren mit einer planaren Oberfläche, insbesondere bei Interdigitalstrukturen mit Pyrexglasoberfläche, vorhanden ist als bei anderen getesteten Membranmaterialien (PVC, Polyurethan, Acrylat). Desweiteren war der Widerstand des erfindungsgemäßen Membranmaterials, der mit Hilfe von Impedanzmessungen ermittelt wurde, bei Verwendung anionischer Additive von ähnlicher Größenordnung wie der von PVC/Weichmacher-Membranen. Die erfindungsgemäßen Mischungen sind also bei besserer Haftung (und damit höherer Lebensdauer) genauso gut geeignet wie Weichmacher-membranen mit ihrer unbefriedigenden Haftung auf planaren Oberflächen. Die Lebensdauer der planaren polymerbeschichteten Interdigitalsensoren ließ sich so um bis zu drei Monate steigern.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polysiloxanmembranen für ISFET zeichnen sich diese demnach gegenüber PVC-Membranen durch verbesserten Selektivitäten und vor allem durch eine sehr gute Haftung auf den planaren Oberflächen der Feldeffekttransistoren aus. Besonders vorteilhaft ist die einfache Beschichtung der ISFET mit den Mischungen, deren Komponenten kommerziell erhältlich sind. Verbunden mit der guten Haftung zeigen die erfindungsgemäßen ISFET eine exzellente Langzeitstabilität. Bei anderen planaren Sensoren, vorzugsweise Interdigitalstrukturen, läßt sich der Haftungsvorteil verbunden mit den günstigen elektrischen Eigenschaften des Materials ebenfalls für potentiometrische oder andere elektrochemische Ionenbestimmungen nutzen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen genannten Prozente beziehen sich sofern nicht anders angegeben auf das Gewicht.

#### 50 Beispiel 1

290 mg einer Mischung, die aus 94,5% Dow Corning® 730 (enthaltend 3,3,3-Trifluorpropylpolysiloxan), 4,0% Tetradodecylammoniumnitrat und 1,5% Kalium-tetrakis-(4-chlorophenyl)-borat besteht, wurde in Tetrahydrofuran aufgeschlämmt. Die festen Bestandteile der Aufschlämmung wurden 10 Stunden später abzentrifugiert, und 8 µl der überstehenden Lösung wurden auf dem Gatebereich eines Feldeffekttransistors, der mit Dow Corning® 730 verkapselt wurde, durch Abdampfen des Lösungsmittels ausgehärtet. Die Elektrode war nach fünfständiger Konditionierung einsatzbereit. Die nitratselektiven Feldeffekttransistoren wiesen am ersten Tag Sensitivitäten im linearen Bereich von 52 bis 55 mV/Konzentrationsdekade auf. Nach zwei Wochen hat sich die Sensitivität bis auf 55–57 mV/Konzentrationsdekade erhöht und blieb fast unverändert über 1,5 Monate erhalten. Folgende negative dekadische Selektivitätskoeffizienten gegen Chlorid und Nitrat wurden erhalten:

$$-\log K_{\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = 4,4; \quad -\log K_{\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = 2,9.$$

55

#### Beispiel 2

200 mg einer Mischung bestehend aus 96,8% Dow Corning® 730, 2,0 % [Methylen-bis-(N,N-diisobutylthio-

carbamat]] und 1,2% Kalium-tetrakis-(4-chlorophenyl)-borat wurden in Tetrahydrofuran gelöst und zwei Stunden später alle ungelösten Bestandteile abzentrifugiert. Die Mischung wurde dann auf den Feldeffekttransistoren ausgehärtet. Bleisensitive Feldeffekttransistoren mit einer Sensitivität von ca. 29 mV/Konzentrationsdekade wurden erhalten. Bei Verwendung von [N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctandi-(thioamid)] als elektroaktiver Komponente konnten auf demselben Weg cadmiumselektive Feldeffekttransistoren erhalten werden (Sensitivität ca. 25 mV/Konzentrationsdekade). 5

### Beispiel 3

Für die Mischung wurden 120–140 mg Dow Corning® 730 sealent in 1,5 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und die ungelösten Feststoffe nach 10–15 min abzentrifugiert. Anschließend wurden in der erhaltenen klaren Lösung 1 mg Valinomycin und 60 Mol% Kaliumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat bezogen auf den Ionophor Valinomycin gelöst und 2 µl dieser Mischung auf dem Feldeffekttransistor aufgebracht. Unter Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur polymerisierte die Mischung aus und der kaliumselektive Feldeffekttransistor war nach 12 Stunden funktionsfähig. 10 15

Die Steilheit im linearen Bereich beträgt zwischen 55 und 58 mV/Konzentrationsdekade und die Nachweisgrenze beträgt  $1 \times 10^{-6}$  mol/l. Folgende negative dekadische Selektivitätskoeffizienten (gemessen nach der Methode der getrennten Lösungen) wurden gemessen:

$$-\log K_{K^+/Li^+} = 4,1; \quad -\log K_{K^+/Na^+} = 4,5; \quad -\log K_{K^+/NH_4^+} = 2,4; \quad 20$$

$$-\log K_{K^+/Mg^{2+}} = 5,1; \quad -\log K_{K^+/Ca^{2+}} = 4,9. \quad 25$$

Nach 3 Monaten betrug die Steilheit 55 mV/Konzentrationsdekade.

### Beispiel 4

Für eine Mischung wurden 120–140 mg Dow Corning® 730 sealent in 1,5 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und die ungelösten Feststoffe nach 10–15 min abzentrifugiert. In der so erhaltenen klaren Lösung wurden 2 mg Bis[(12-crown-4)methyl]dodecylmethylmalonat und 50 Mol% (bezogen auf die elektroaktive Komponente) Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat gelöst und 2 µl dieser Mischung auf einen Feldeffekttransistor gebracht. Unter Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur polymerisierte die Mischung aus und der natriumselektive Feldeffekttransistor war nach 12 Stunden einsetzbar. 30 35

Die Steilheit des natriumselektiven Feldeffekttransistors im linearen Bereich betrug 55–56 mV/Konzentrationsdekade bei einer Nachweisgrenze von  $1 \times 10^{-6}$  –  $6 \times 10^{-6}$  mol/l.

### Beispiel 5

Eine Mischung, bestehend aus 90 mg Polymethyl-3,3,3-Trifluoropropylsiloxane, welches endständige Hydroxygruppen besitzt, 18 mg Selectophor® Silopren Vernetzer K11 und 1,3 mg Valinomycin in 20 µl Tetrahydrofuran, wurde hergestellt. 2 µl dieser Mischung wurden auf einen Feldeffekttransistor gebracht und bei Raumtemperatur unter einer Petrischale 5 Stunden ausgehärtet. Der kaliumselektive Feldeffekttransistor war sofort einsetzbar und die Steilheit im linearen Bereich betrug 56 mV/Konzentrationsdekade. Die Drift über mehrere Tage betrug weniger als 0,1 mV/Stunde. 40 45

### Beispiel 6

Eine Mischung von 80 mg Polymethyl-3,3,3-Trifluoropropylsiloxane, welches endständige Hydroxygruppen besitzt, 20 mg Selectophor® Silopren Vernetzer K11 und 2 mg 5-Butyl-5-ethyl-N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-3,7-dioxazelaamid, gelöst in 20 µl n-Heptan, wurde hergestellt. 2 µl dieser Mischung wurde auf einen Feldeffekttransistor gebracht. Nach 12 Stunden war die Mischung ausgehärtet. 50

Mit diesem lithiumselektiven Feldeffekttransistor wurden Steilheiten von 51–55 mV/Konzentrationsdekade gemessen. Der negative dekadische Selektivitätskoeffizient gegenüber Natrium beträgt 55

$$-\log K_{Li^+/Na^+} = 1,6. \quad 60$$

### Beispiel 7

Eine Mischung, bestehend aus 250 mg Polymethyl-3,3,3-Trifluoropropylsiloxane, welches endständige Hydroxygruppen besitzt, 51 mg Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 1,5 mg Dibutylzinnlaurat, 3,4 mg 2,2-Dimethoxyacethophenon, 3 mg Valinomycin und 1,45 mg Kalium-tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat, wurde hergestellt. 2 µl dieser Mischung wurden auf einen Feldeffekttransistor gebracht und mittels UV-Bestrahlung ausgehärtet. 65

Dieser kaliumselektive Feldeffekttransistor mit einer photopolymerisierten Membran erreichte eine Steilheit

von 56 mV pro Dekade. Die negativ dekadischen Selektivitätskoeffizienten für Natrium, Calcium und Lithium betragen:

$$5 \quad -\log K_{K^+/Na^+} = 3,87; \quad -\log K_{K^+/Ca^{2+}} = 5,25; \quad -\log K_{K^+/Li^+} = 3,81.$$

#### Patentansprüche

1. Ionenselektive, weichmacherfreie Mischung zur Beschichtung von Feldeffekttransistoren oder von anderen planaren ionenselektiven Chemosensoren oder von impedimetrischen Sensoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung als Hauptbestandteil ein Fluorgruppen-modifiziertes Polysiloxan und als Nebenbestandteil, mindestens eine elektroaktive Komponente enthält.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorgruppenmodifizierte Polysiloxan Alkylgruppen enthält, die am  $\gamma$ -C-Atom oder an einem vom Kettenanfang weiter entfernten C-Atom mindestens ein Fluoratom gebunden haben.
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Nebenbestandteils an der Gesamtmischung von 0,1 bis 4,2% beträgt.
4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Nebenbestandteil ein anionisches Additiv enthält.
5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Nebenbestandteil Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat und/oder Kalium-tetrakis-[3,5-bis-trifluormethyl]phenyl]-borat und/oder Natrium-tetrakis-[3,5-bis-trifluormethyl]phenyl]-borat und/oder Natriumtetraphenylborat und/oder Tetradodecylammonium tetrakis(4-chlorophenyl)borat enthält.
6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie für eine Nitratbestimmung als elektroaktive Komponente ein Anionenaustauschersalz enthält.
7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie für eine selektive Bestimmung von Ionen als elektroaktive Komponente Diethyl-N,N'-[(4R,5R)-4,5-dimethyl-1,8-dioxo-3,6-dioxaoctamethylen]-bis(12-methylamino-dodecanoat und/oder N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-3-oxapentanediamid und/oder N,N-Dicyclohexyl-N,N'-diisobutyl-cis-cyclohexan-1,2-dicarboxamid und/oder 5-Butyl-5-ethyl-N,N,N',N'-tetracyclohexyl-3,7-dioxazelaamid und/oder N,N',N''-Tris[3-(heptylmethylamino)-3-oxopropionyl]-8,8'-iminodioctylamin und/oder N,N''-Octamethylenebis(N'-heptyl-N'-methyl-methylmalonamid) und/oder N,N''-Octamethylenebis(N'-heptyl-N'-methylmalonamid) und/oder N,N-Dicyclohexyl-N',N'-dioctadecyl-3-oxapentanediamid und/oder Valinomycin und/oder 2-Dodecyl-2-methylpropan-1,3-diyl-bis-[N-5[5'-nitro(benzo-15-crown-5)-4-yl]carbamat] und/oder N,N'-Dibenzyl-N,N-diphenyl-1,2-phenylendioxydiacetamid und/oder Bis[(12-crown-4)methyl]dodecylmethylmalonat und/oder [N,N,N',N'-Tetra-butyl-3,6-dioxaoctandi-(thioamid)] und/oder [Methylen-bis-(N,N-diisobutyldithiocarbamat)] enthält.
8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Nebenbestandteil einen Vernetzer und/oder einen Radikalstarter enthält.
9. Verfahren zur Beschichtung von ionenselektiven Feldeffekttransistoren mit einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung durch Lösen in einem organischen Lösungsmittel und Abzentrifugieren ungelöster Feststoffe hergestellt wird, die erhaltene Lösung auf die sensitiven Bereiche der Transistoren aufgebracht wird und die Mischung ausgehärtet wird.
10. Verwendung der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Membranmaterial für ionenselektive Feldeffekttransistoren.
11. Verwendung der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Membranmaterial für planare ionenselektive Chemosensoren.
12. Verwendung der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Membranmaterial für Interdigitalstrukturen.
13. Verwendung der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Membranmaterial von ionenselektiven Feldeffekttransistoren oder anderen planaren ionenselektiven Sensoren, die mit einer Verkapselung, die als Hauptbestandteil ein Fluorgruppenmodifiziertes Polysiloxan enthält, isoliert sind.